

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-027848

(43)Date of publication of application : 05.02.1988

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 61-172581

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 22.07.1986

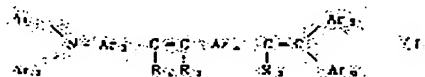
(72)Inventor : MATSUMOTO MASAKAZU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body having high sensitivity and reducing changes of the electric potentials of the light and dark parts during repeated electrostatic charging and exposure by forming a layer contg. a specified hyperconjugate compound.

CONSTITUTION: A layer contg. a hyperconjugate compound represented by formula I is formed. In the formula I, each of Ar1, Ar2, Ar5 and Ar6 is optionally substituted aryl or an optionally substituted heterocyclic group, each of Ar3 and Ar4 is an optionally substituted bivalent org. group and each of R1WR3 is H, halogen, cyano, optionally substituted alkyl, optionally substituted aryl or optionally substituted aralkyl. The sensitivity of the resulting sensitive body is improved and changes of the electric potentials of the light and dark parts are reduced especially when repeated electrostatic charging and exposure are carried out.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 特許出願公開

昭63-27848

④公開 昭和63年(1988)2月5日

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

②特 願 昭61-172581

②出 願 昭61(1986)7月22日

⑫発 明 者 松 本 正 和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑬出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑭代 理 人 弁理士 丸 島 儀一

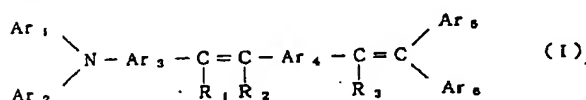
明 細 音

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

下記的一般式で示される長共役系化合物を含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体。



ただし、式中 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 はアリール基又は複素環基でこれらの基は置換基を有していてもよい。 Ar_3 および Ar_4 は置換基を有してもよい2価の有機基を表わす。

また、 R_1 、 R_2 および R_3 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基またはアラルキル基でアルキル基、アリール基およびアラル^{キル}基は置換基を有していてもよい。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える低分子の有機光導電体を有する電子写真感光体に関するものである。
〔従来技術〕

従来ポリビニルカルバゾールをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されて来たが、これらのポリマーは、無機系光導電材料に較べ成膜性、軽量性などの点で優れているにもかかわらず、今日までその実用化が困難であったのは、未だ十分な成膜性が得られておらず、また感度、耐久性および環境変化による安定性の点で無機系光導電材料に較べ劣っているためであった。また、米国特許第4150987号公報などに開示のヒドラゾン化合物、米国特許第3837851号公報などに記載のトリアリールピラゾリン化合物、特開昭51-94828号公報、特開昭51-94829号公報などに記載の9-スチリルアントラセン化合物などの低分子の有機光導電体が提案されている。この様な低分子の

有機光導電体は、使用するバインダーを適当に選択することによって、有機光導電性ポリマーの分野で問題となっていた成膜性の欠点を解消できる様になったが、感度の点で十分なものとは言えない。

このようなことから、近年感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案された。この積層構造を感光層とした電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できる様になった。このような電子写真感光体は、例えば米国特許第3837851号、同第3871832号公報などに開示されている。

しかし、従来の低分子の有機光導電体を電荷輸送層に用いた電子写真感光体では、感度、特性が必ずしも十分でなく、特に繰り返し帯電および露光を行なった際には明部電位と暗部電位の変動が大きかつ高速適応性が不十分等改善すべき点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は前述の欠点又は不利を解消した

電子写真感光体を提供することにある。

本発明の別の目的は、新規な有機光導電体を提供することにある。

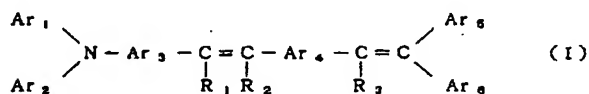
本発明の他の目的は、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層型感光層における新規な電荷輸送物質を提供することにある。

本発明の4番目の目的は高速適応性に優れた有機光導電体を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

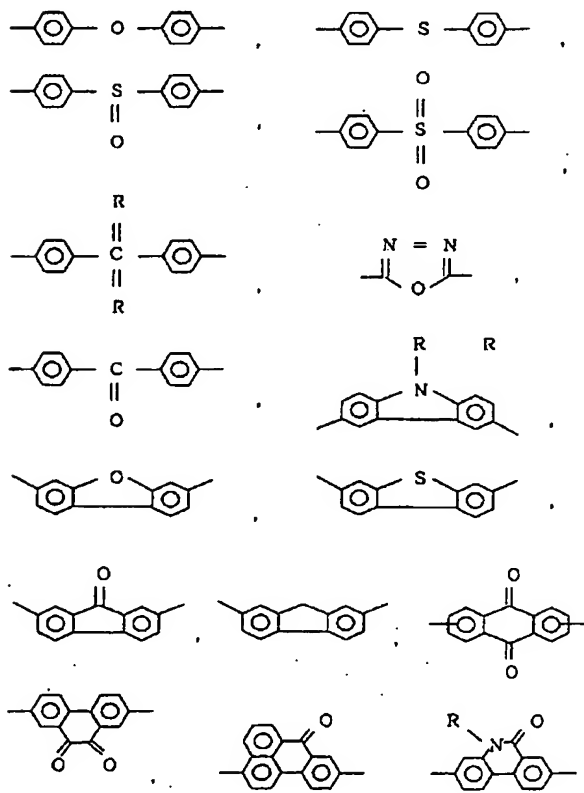
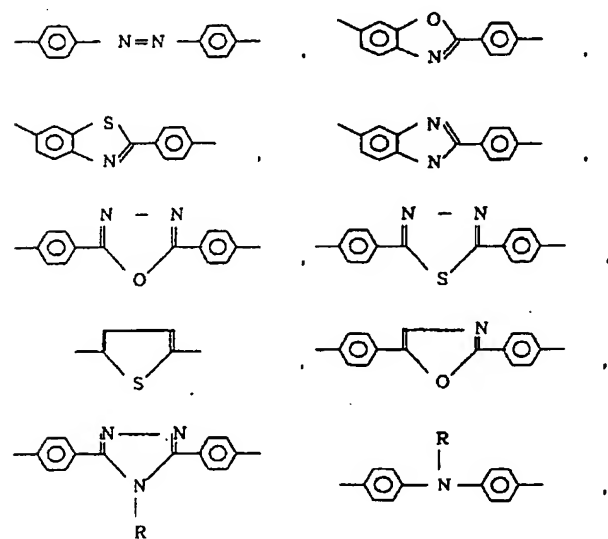
本発明のかかる目的は、下記一般式で示される長共役系化合物を含有する層を有する電子写真感光体によって達成される。

一般式



式中 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 は置換基を有してもよいフェニル、ナフチル、アンズリル、ビフェニル等のアリール基、ピリシール、キノリル、

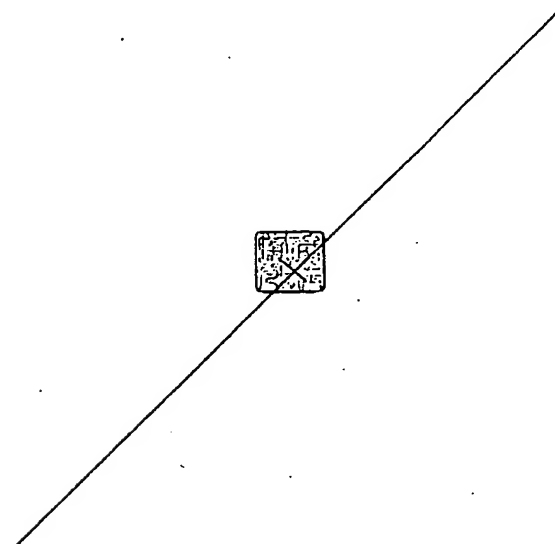
カルバゾリル、縮合ベンゼン環を有してもよいチエニル、ピロリル、オキサゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル等の複素環基を示し Ar_5 及び Ar_6 は置換基を有してもよいフェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、アントリレン、ピリシーンジイル、



等の2価の有機基(ここでRはニトロソ基、前述の如きアルキル基、アリール基を示す)を示す Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 及び Ar_6 に用いられる置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェニルオキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基又はトリフルオロメチル基等が挙げられる。 R_1 , R_2 , R_3 は上記のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、及び又は水素原子、置換基を有してもよいフェニル、ナフチル、アンスリル、ピフェニル等のアリール基、ベンジール、フェネチル、ナフチルメチル等のアラルキル基を表わす。アリール基、アラルキル基に用いても良い置換基は Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 , Ar_6 にして例示したもので良い。

本発明による化合物は共役鎖で繋った芳香環が多数存在し、かつ電荷の流れが Ar_1 , Ar_2 置換のアミノ基から Ar_5 , Ar_6 の α -フェニルスチリ

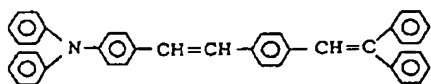
ル構造に向かっていると思われることから、電荷輸送材としてキャリアの搬送能力(モビリティ)が極めて高くなっていることが大きく関与していることは間違いない。そして本発明になる化合物は非常に高いモビリティを有している。



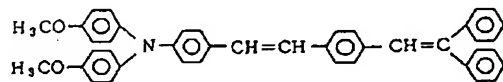
以下に一般式で示す化合物についての代表例を挙げる。

化合物例

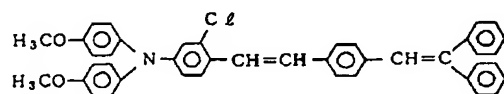
HM-1



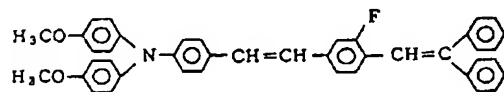
HM-2



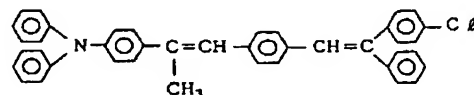
HM-3



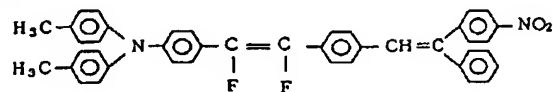
HM-4



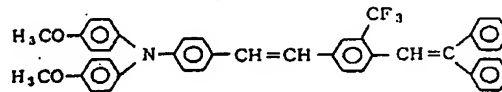
HM-5



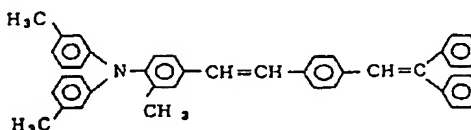
HM-6



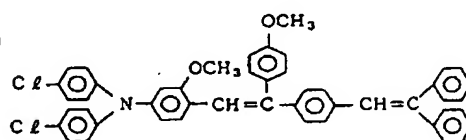
HM-7



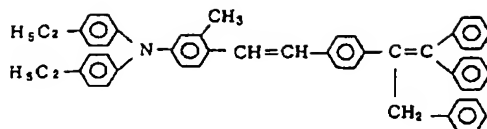
HM-8



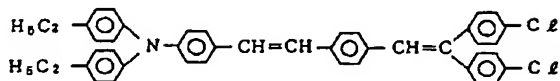
HM-9



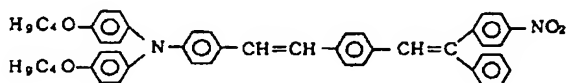
HM-10



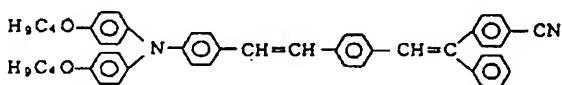
HM-11



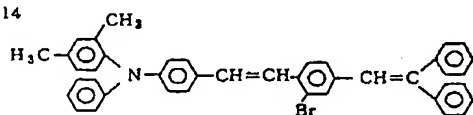
HM-12



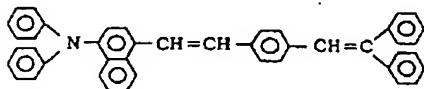
HM-13



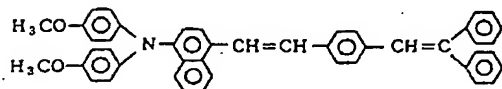
HM-14



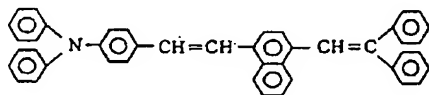
HM-20



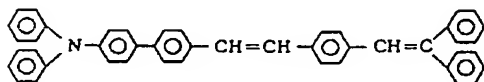
HM-21



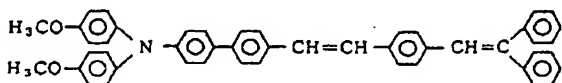
HM-22



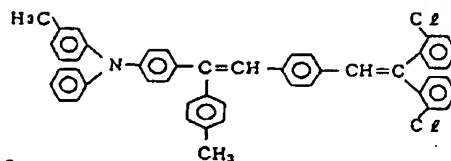
HM-23



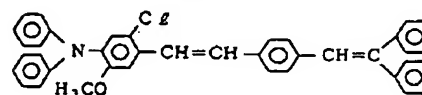
HM-24



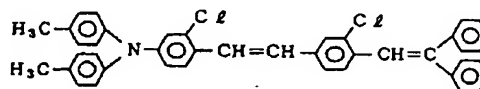
HM-15



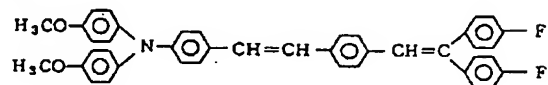
HM-16



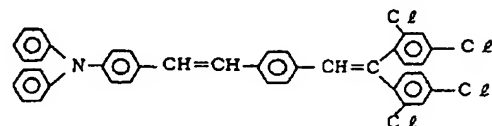
HM-17



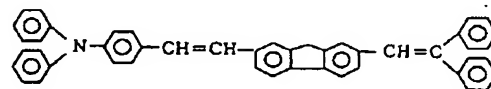
HM-18



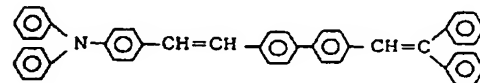
HM-19



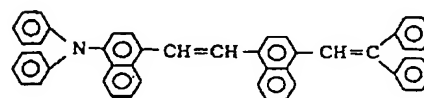
HM-25



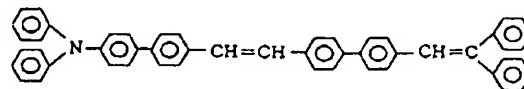
HM-26



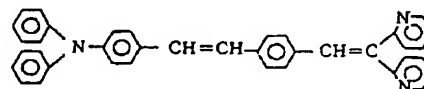
HM-27



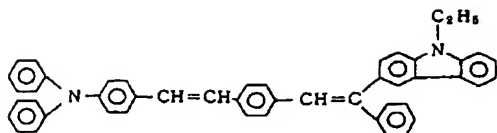
HM-28



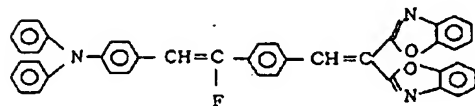
HM-29



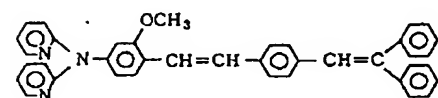
HM-30



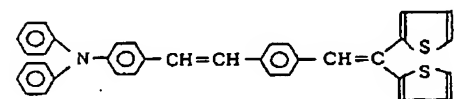
HM-31



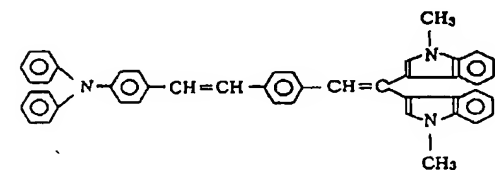
HM-32



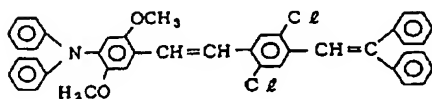
HM-33



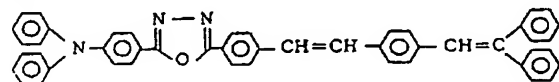
HM-34



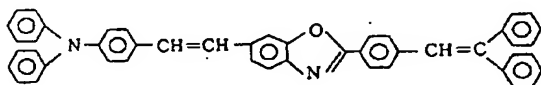
HM-40



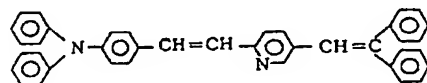
HM-41



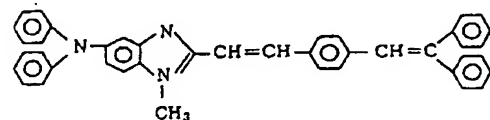
HM-42



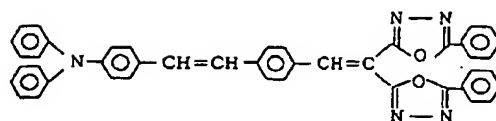
HM-43



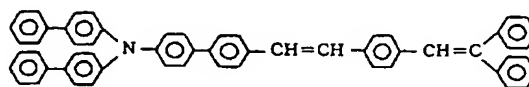
HM-44



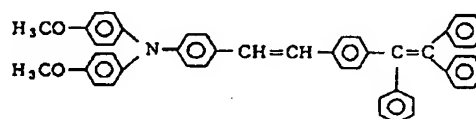
HM-35



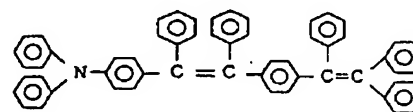
HM-36



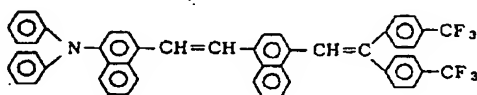
HM-37



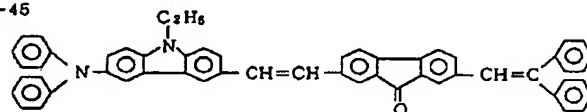
HM-38



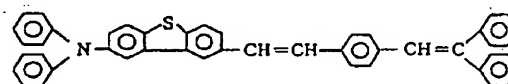
HM-39



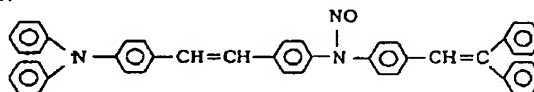
HM-45



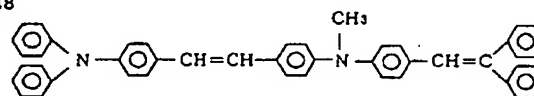
HM-46



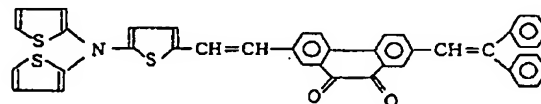
HM-47



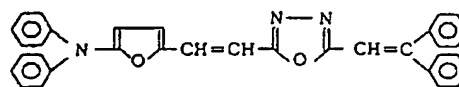
HM-48



HM-49



HM-50

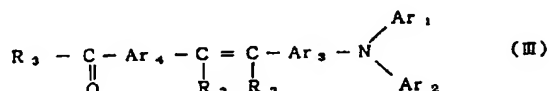


本発明で用いられる前記一般式(I)で示される化合物は、下記一般式(II)



(式中 Y は $-\text{P}(\text{---}\bigcirc\text{---})_3$ 、 Z (ここで Z はハロゲンイオンを示す) で表されるトリフェニルホスホニウム基又は $\text{PO}(\text{OR})_3$ (ここで R は低級アルキル基を示す) で表されるジアルキル亜燐酸基である)

で表される 1,1-ジフェニル誘導体と下記一般式(III)



(式中 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 , Ar_6 , R_1 , R_2 及び R_3 は一般式(I)において用いた記号に等しい。)

で表されるカルボニル化合物とを反応させること

ル、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーも使用できる。

この結着剤と長共役系化合物との配合割合は、結着剤 100 重量部当り長共役系化合物を 10~500 重量とすることが好ましい。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電氣的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取ると共に、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていてもよく、又その下に積層されていてもよい。しかし、電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されている事が望ましい。この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くする事ができない。一般的には、5 ミクロン~30 ミクロンであるが、好ましい範囲は 8 ミクロン~20 ミクロンである。

本発明の電荷輸送層には、種々の添加剤を含有させることができる。かかる添加剤としては、ジフェニル、塩化ジフェニル、ローターフェニル、

により得ることができる。

本発明の好ましい具体的例では、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の電荷輸送物質に前記一般式で示される化合物を用いることができる。

本発明による電荷輸送層は、前記の一般式で示される化合物と結着剤とを適当な溶剤に溶解せしめた溶液を塗布し、乾燥せしめることにより形成させることが好ましい。ここに用いる結着剤としては、例えばポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいはこれらの樹脂の繰返し単位のうち 2 つ以上を含む共重合体樹脂例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーなどを挙げるができる。また、このような絶縁性ポリマーの他に、ポリビニルカルバゾー

ローターフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ジラウリルチオプロピオネート、3,5-ジニトロサリチル酸、各種フルオロカーボン類などを挙げる事ができる。

本発明で用いる電荷発生層は、セレン、セレン-テルル、ビリリウム、チオビリリウム、アズレニウム系染料、フクロシアニン系顔料、アントラントロン顔料、ジベンズピレンキノロン顔料、ピラントロン顔料、トリシアゾ顔料、ジシアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、チアシアニン、非対称キノシアニン、キノシアニンあるいは特開昭54-143645号公報に記載のアモルファスシリコンなどの電荷発生物質から選ばれた別個の蒸着層あるいは樹脂分散層を用いることができる。

本発明の電子写真感光体に用いる電荷発生物質は、例えば下記に示す無機化合物あるいは有機化合物を挙げることができる。

電荷発生物質

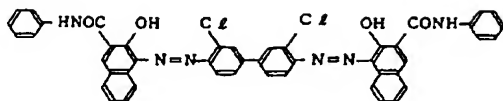
(1) アモルファスシリコン

(2) セレンーテルル

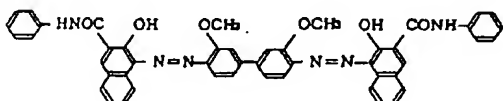
(3) セレンーヒ素

(4) 硫化カドミウム

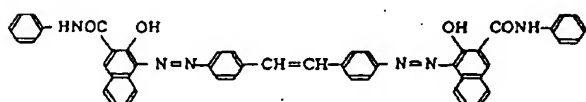
(5)



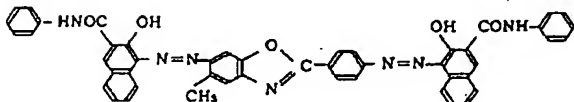
(6)



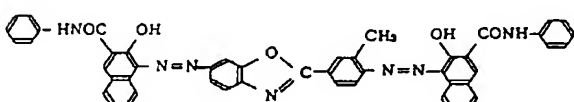
(7)



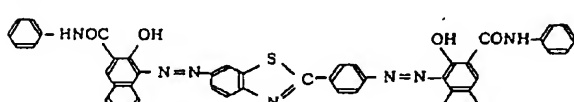
(12)



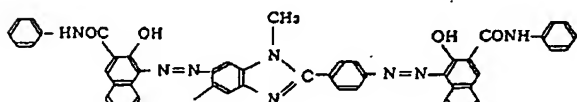
(13)



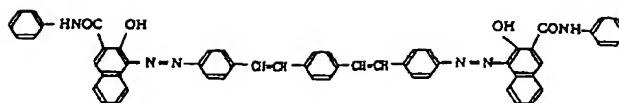
(14)



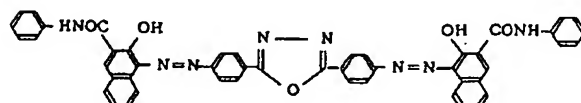
(15)



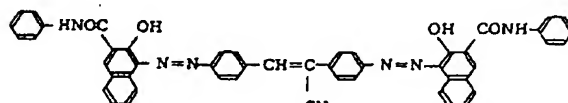
(8)



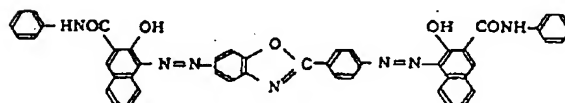
(9)



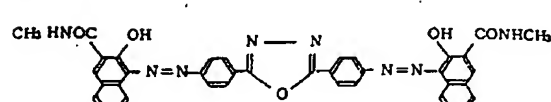
(10)



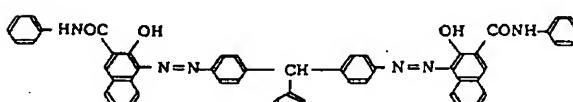
(11)



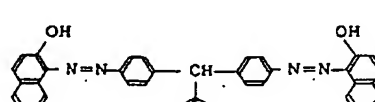
(16)



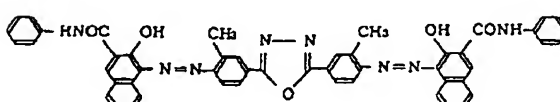
(17)

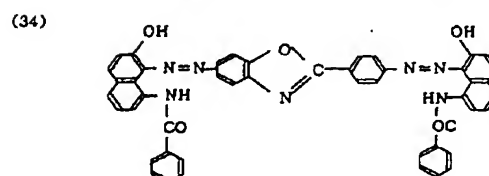
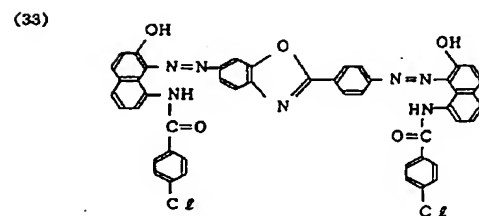
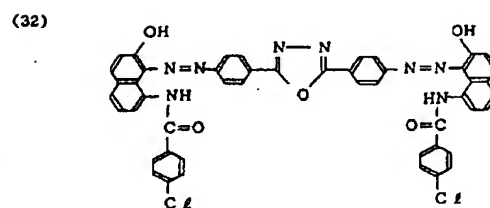
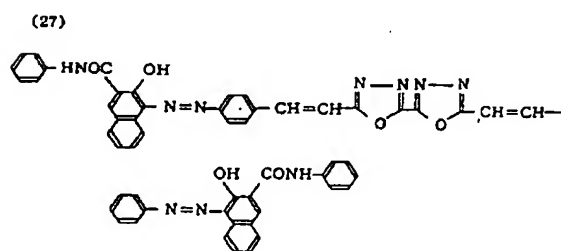
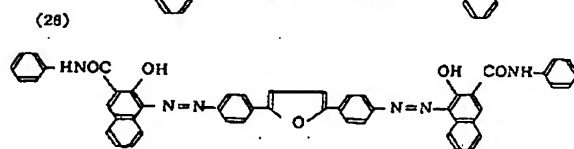
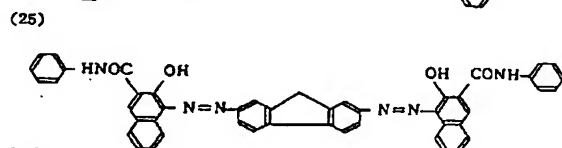
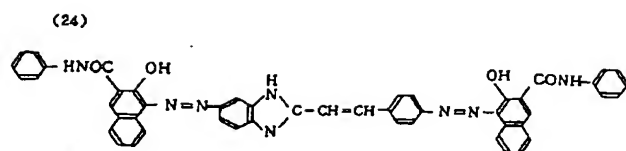
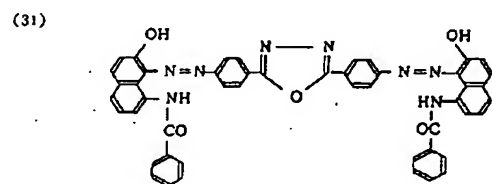
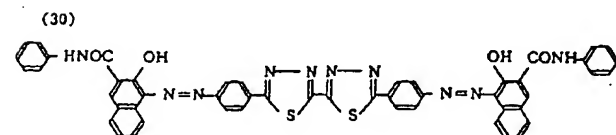
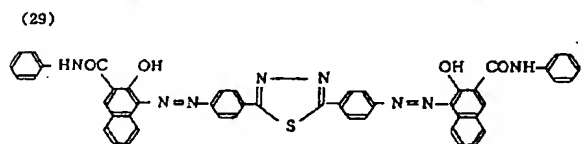
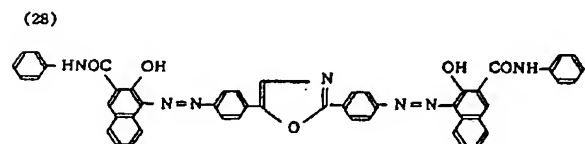
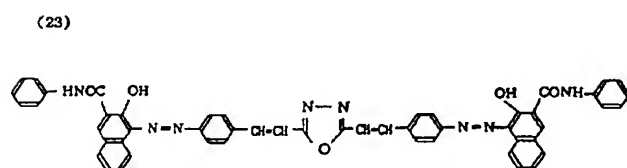
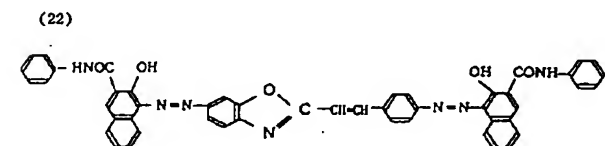
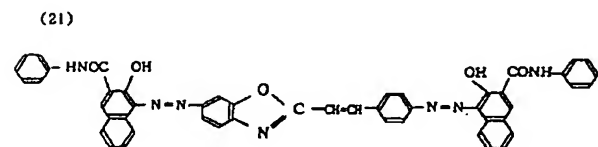
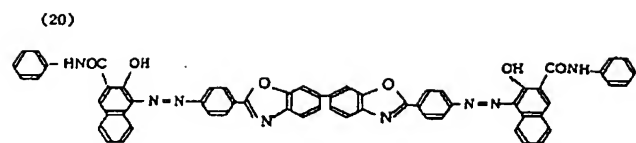


(18)

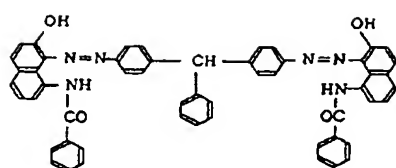


(19)

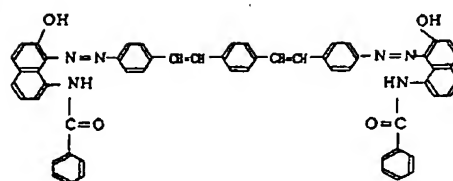




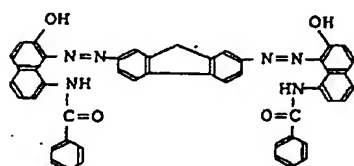
(35)



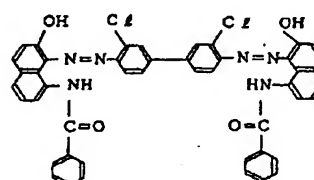
(38)



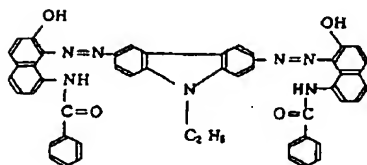
(36)



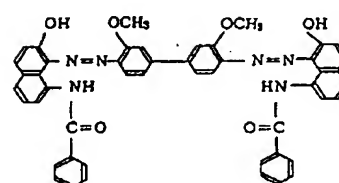
(39)



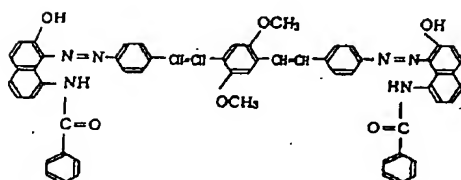
(37)



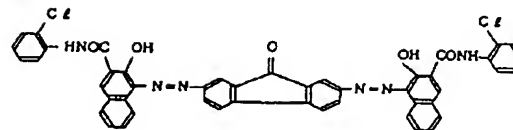
(40)



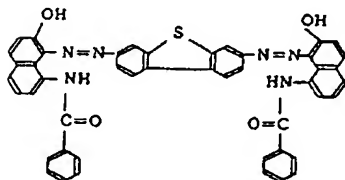
(41)



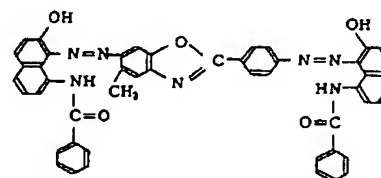
(44)



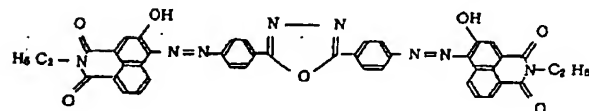
(42)



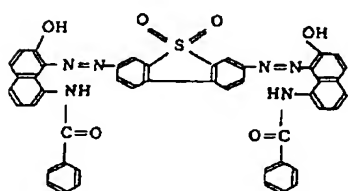
(45)



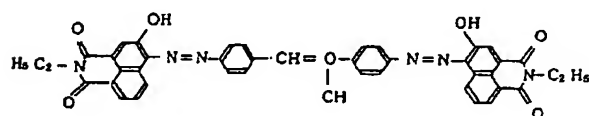
(46)



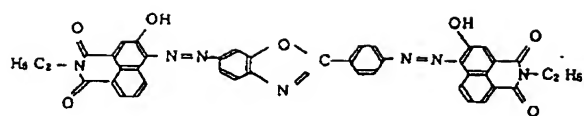
(43)



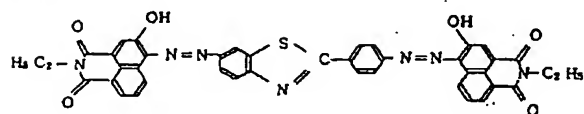
(47)



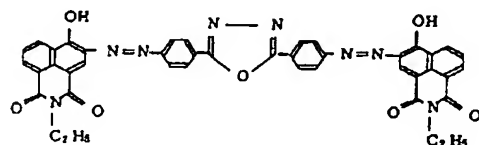
(48)



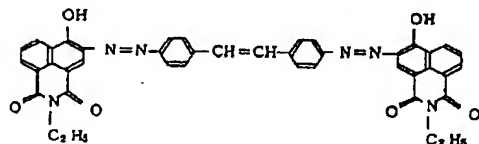
(49)



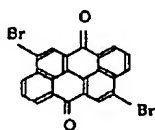
(50)



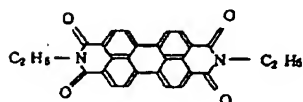
(51)



(56)



(57)



(58) スクエアリツク酸メチン染料

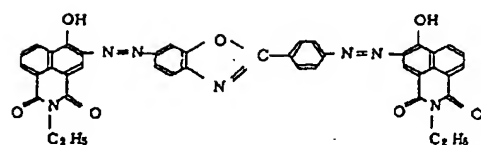
(59) インジゴ染料 (C. I. No. 78000)

(60) テオインジゴ染料 (C. I. No. 78800)

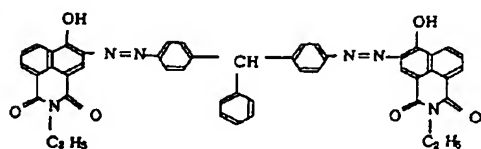
(61) β-型銅フタロシアニン



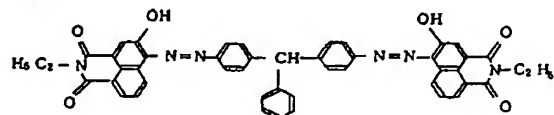
(62)



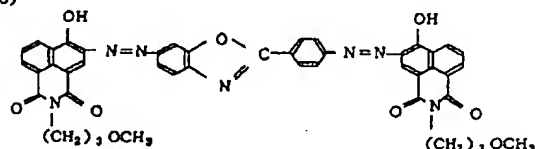
(53)



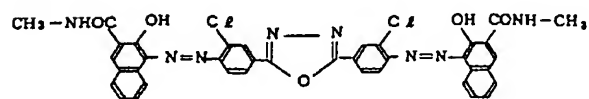
(54)



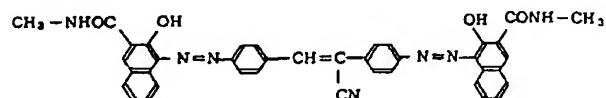
(55)



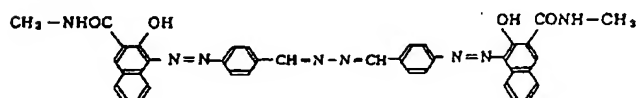
(62)



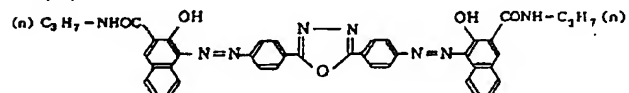
(63)



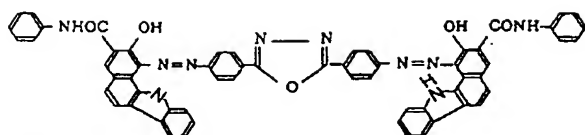
(64)



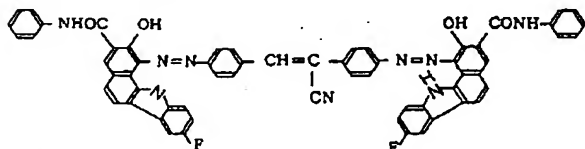
(65)



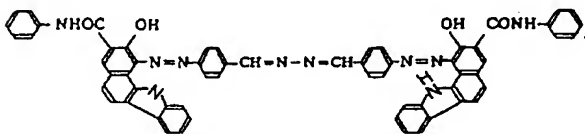
(66)



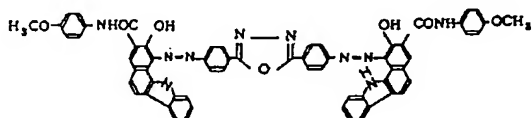
(67)



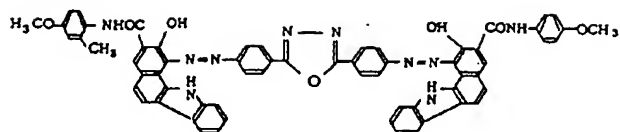
(68)



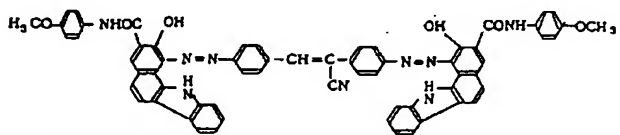
(69)



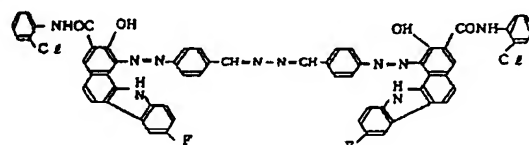
(70)



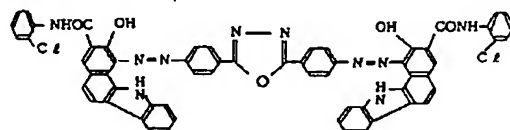
(71)



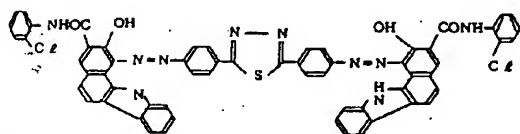
(72)



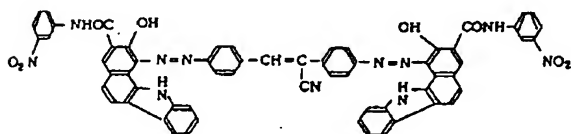
(73)



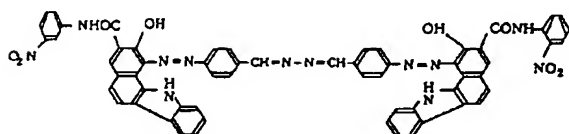
(74)



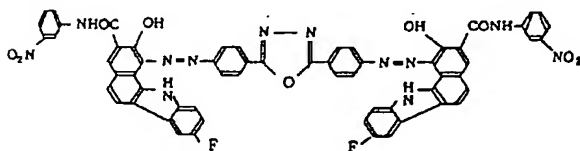
(75)



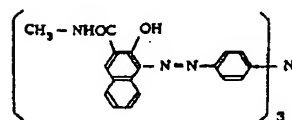
(76)



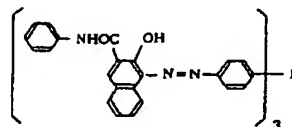
(77)



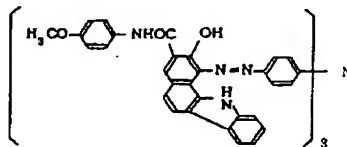
(78)



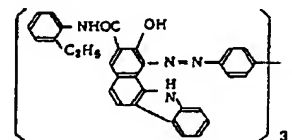
(79)



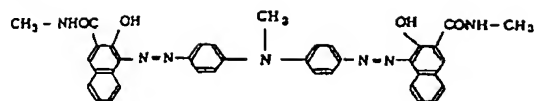
(80)



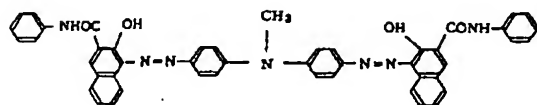
(81)



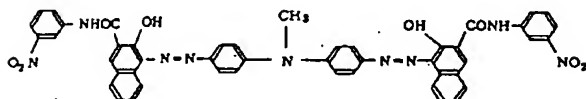
(82)



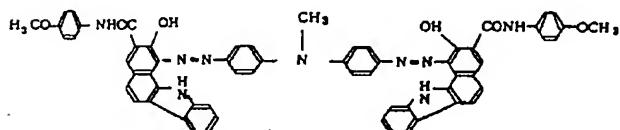
(83)



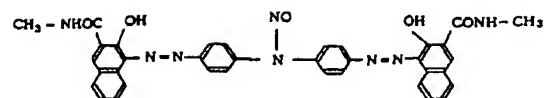
(84)



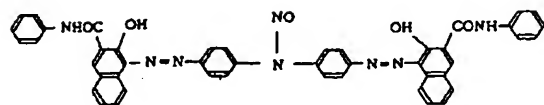
(85)



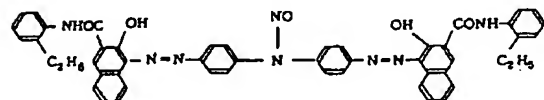
(86)



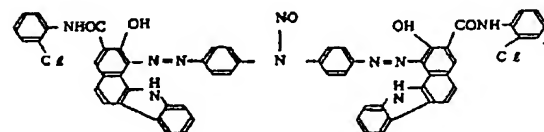
(87)



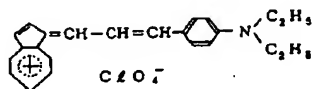
(88)



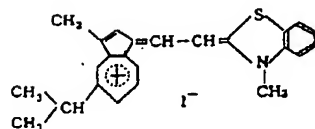
(89)



(90)



(91)



電荷発生層は、前述の電荷発生物質を適当な結着剤に分散させ、これを基体の上に塗工することによって形成でき、また真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって得ることができる。電荷発生層を塗工によって形成する際に用いる結着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート（ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など）、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、で

きる限り多くの前記有機光導電体を含有し、且つ発生した電荷キャリアの飛程を短かくするために、薄膜層、例えば5ミクロン以下、好ましくは0.01ミクロン～1ミクロンの膜厚をもつ薄膜層とする事が好ましい。このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて、多くの電荷キャリアを生成すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合や捕獲(トラップ)により失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに起因している。

この様な電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電層を有する基体の上に設けられる。導電層を有する基体としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金などを真空蒸着法によって被膜形成された層を有

するプラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど)、導電性粒子(例えば、アルミニウム粉末、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、カーボンブラック、銀粒子など)を適当なバインダーとともにプラスチック又は前記導電性基体の上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

導電層と感光層の中間に、バリヤー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は0.1ミクロン～5ミクロン、好ましくは、0.5ミクロン～3ミクロンが適当である。

導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体を使用する場合において、化合物は正孔輸送性であるので、電荷輸送層表面を負に帯電する必要がある、帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に達して負電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。現像時には電子輸送物質を用いた場合とは逆に正電荷性トナーを用いる必要がある。

本発明の別の具体例では、前述のジスアゾ顔料あるいは、米国特許第3554745号、同第3567438号、同第3586500号公報などに関示のビリリウム染料、チアビリリウム染料、セレナビリリウム染料、ベンゾビリリウム染料、ベンゾチアビリリウム染料、ナフトビリリウム染料、ナフトチアビリリウム染料などの光導電性を有する顔料や染料を増感剤としても用いることができる。

また、別の具体例では、米国特許第3684502号公報などに関示のビリリウム染料とアルキリデ

ンジアリーレン部分を有する電気絶縁重合体との共晶錯体を増感剤として用いることもできる。この共晶錯体は、例えば4-(4-ビス-(2-クロロエチル)アミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアビリリウムパークロレートとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)をハロゲン化炭化水素系溶剤(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロルベンゼン、プロモベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン)に溶解した後、これに非極性溶剤(例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルベンゼン、リグロインを加えることによって粒子状共晶錯体として得られる。この具体例における電子写真感光体には、スチレン-ブタジエンコポリマー、シリコン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ビニルアセテート-塩化ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポ

リー-N-ブチルメタクリレート、ポリエステル類、セルロースエステル類などを結着剤として含有することができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザープリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、高感度の電子写真感光体を与えることができ、また繰り返し帯電および露光を行なった時の明部電位と暗部電位の変動が小さく、かつキャリアの導電性（モビリティ）が大きい、ため、高速適応性にすぐれているという利点を有している。

以下、本発明を実施例に従って説明する。

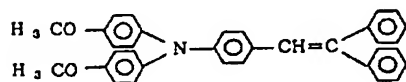
実施例 1

東洋インキ製造（株）製のβ型銅フタロシアニン（商品名Lionol Blue NCB Toner）を水、エタノールおよびベンゼン中で順次環流後、減

圧特性としては、表面電位（ V_0 ）と1秒間暗減させた時の電位（ V_1 ）を $\frac{1}{2}$ に減衰するに必要な露光量（ $E_{1/2}$ ）を測定した。

さらに、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作成した感光体をキヤノン（株）製PPC複写機NP-150Zの感光ドラム用シリンダーに貼り付けて、同機で50000枚複写を行ない、初期と50000枚複写後の明部電位（ V_L ）及び暗部電位（ V_D ）の変動を測定した。

また前記例示化合物の代りに下記構造式



の Stilben 化合物を用いて全く同様の操作により、比較試料-1を作成、同様に測定した。

この結果を次に示す。

過して精製した顔料7g；デュボン社製の「商品名：ポリエステルアドヒーズ49,000（固形分20%）」14g；トルエン35g；ジオキササン35gを混合し、ボールミルで6時間分散することによって塗工液を調製した。この塗工液をアルミニウムシート上に乾燥膜厚が0.5ミクロンとなる様にマイヤーバーで塗布して電荷発生層を作成した。

次に、電荷輸送化合物として前記例示化合物HM-2を7gとポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製の商品名「バンライトK-1300」）7gとをテトラヒドロフラン35gとクロロベンゼン35gの混合溶媒中に攪拌溶解させて得た溶液を先の電荷発生層の上に、マイヤーバーで乾燥膜厚が16ミクロンとなる様に塗工して、2層構造からなる感光層をもつ電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体を川口電機（株）製静電複写紙試験装置 Model-SP-428を用いてスタチック方式で-5KVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後、照度5luxで露光し帯電特性を調べた。

表 - 1

	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ (lux·sec)	初 期 (V)	50000枚耐久後 (V)
実施例-1	706	690	1.0	V_D	700
				V_L	60
比較例-1	700	685	2.5	V_D	705
				V_L	110

この結果からは本発明になる化合物と比較例-1の化合物は優位差が少ないが、常法により（Time of Flight法）電荷輸送層のモビリティを測定してみると、キヤノン（株）製複写機NP-3525のモビリティを1とした場合、実施例-1はその30倍であるのに対し、比較例-1は約10倍と本発明の化合物の方が高速適応性において、優れていることが認められた。

実施例 2～16

この各実施例においては、前記実施例1で用いた電荷輸送化合物として例示化合物HM-2の代りに例示化合物HM-1、HM-6、HM-8、HM-11、

HM-12, HM-19, HM-20, HM-23, HM-29, HM-33, HM-36, HM-38, HM-41, HM-45, HM-49を用い、かつ電荷発生物質として例示(44)の顔料を用いたほかは、実施例1と同様の方法によって電子写真感光体を作成した。

各感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。また、モビリティ μd を測定した(実施例-1と同じくNP-3525のモビリティを1として相対数値をもとめた)。その結果を次に示す。

(以下略)

実施例	例示化合物	E _{1/2} (lux-sec)	V ₀ (-ボルト)	V ₁ (-ボルト)	μd (NP-3525比)
2	HM-1	0.60	700	690	55
3	HM-6	1.0	705	690	20
4	HM-8	0.90	695	675	25
5	HM-11	0.70	700	685	30
6	HM-12	0.60	705	695	25
7	HM-19	0.80	700	690	35
8	HM-20	0.60	685	675	70
9	HM-23	0.80	700	685	75
10	HM-29	0.65	705	695	35
11	HM-33	0.60	680	670	20
12	HM-36	1.20	700	690	85
13	HM-38	1.25	695	685	100
14	HM-41	0.90	705	690	45
15	HM-45	0.85	700	680	30
16	HM-49	0.65	695	680	20

実施例	初 期		50000枚耐久後	
	V _D (-ボルト)	V _L (-ボルト)	V _D (-ボルト)	V _L (-ボルト)
2	690	40	680	70
3	695	75	685	95
4	685	70	675	100
5	690	50	675	80
6	695	45	685	75
7	690	60	680	90
8	675	40	665	70
9	690	60	680	90
10	695	45	685	75
11	675	40	665	75
12	690	100	680	125
13	685	95	665	125
14	695	70	685	90
15	690	65	685	95
16	690	45	680	75

実施例17

アルミニウムシリンドー上にカゼインのアンモニウム水溶液(カゼイン11.2g、28%アンモニウム水1g、水22.2ml)を浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して塗工量1.0g/m²の下引層を形成した。

次に、例示No.81の電荷発生物質1重量部、ブチラール樹脂(エスレックBM-2: 横水化学(株)製)1重量部とイソプロピルアルコール30重量部をボールミル分散機で4時間分散した。この分散液を先に形成した下引層の上に浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して電荷発生層を形成した。この時の膜厚は0.3ミクロンであった。

次に、前記例示の長共役系化合物No. HM-31重量部、ポリスルホン樹脂(P1700: ユニオンカーバイド社製)1重量部とモノクロルベンゼン6重量部を混合し、攪拌機で攪拌溶解した。この液を電荷発生層の上に浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して電荷輸送層を形成した。この時の膜厚は、18ミクロンであった。

こうして調製した感光体に-5KVのコロナ放電

を行なった。この時の表面電位を測定した（初期電位 V_0 ）。さらに、この感光体を5秒間暗所で放置した後の表面電位を測定した。感度は、暗減衰した後の電位 V_K を $1/2$ に減衰するに必要な露光量 ($E_{1/2}$ マイクロジュール/cm²) を測定することによって評価した。この際、光源としてガリウム/アルミニウム/ヒ素の三元系半導体レーザー（出力：5mW、発振波長780nm）を用いた。これらの結果は、次のとおりであった。

$$\begin{aligned} V_0 &: -680 \text{ ボルト} \\ \text{電位保持率} &: 90\% \\ \left(\frac{V_K}{V_0} \times 100 \right) & \\ E_{1/2} &: 0.5 \text{ マイクロジュール/cm}^2 \end{aligned}$$

次に同上の半導体レーザーを備えた反転現像方式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター（キャノン製LBP-CX）に上記感光体をLBP-CXの感光体に置き換えてセットし、実際の画像形成テストを行った。条件は以下の通りである。

実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

$$\begin{aligned} V_0 &: -690 \text{ ボルト} \\ V_1 &: -680 \text{ ボルト} \\ E_{1/2} &: 0.8 \text{ lux} \cdot \text{sec} \end{aligned}$$

初 期

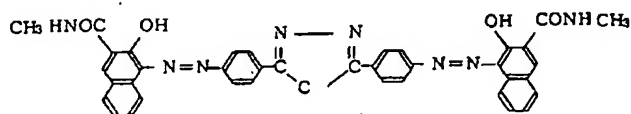
$$\begin{aligned} V_D &: -690 \text{ ボルト} \\ V_L &: -70 \text{ ボルト} \end{aligned}$$

50000枚耐久後

$$\begin{aligned} V_D &: -675 \text{ ボルト} \\ V_L &: -105 \text{ ボルト} \end{aligned}$$

実施例 19

アルミ板上にカゼインのアンモニア水溶液（カゼイン11.2g、28%アンモニア水1g、水222ml）をマイヤーバーで塗布乾燥し、膜厚が1ミクロンの接着層を形成した。



一次帯電後の表面電位：-700V、像露光後の表面電位：-150V（露光量1.0 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ）、転写電位：+700V、現像剤極性：負極性、プロセススピード：50mm/sec、現像条件（現像バイアス）：-450V、像露光スキャン方式：イメージスキャン、一次帯電前露光：50 $\text{lux} \cdot \text{sec}$ の赤色全面露光、画像形成はレーザービームを文字信号及び画像信号に従ってラインスキャンして行ったが、文字、画像共に良好なプリントが得られた。

実施例 18

4-（4-ジメチルアミノフェニル）-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート3gと前記例示長共役化合物（HM-15）を5gをポリエステル（ポリエステルアドヒーズ49000：デュボン社製）のトルエン（50）-ジオキサン（50）溶液100mlに混合し、ボールミルで6時間分散した。この分散液を乾燥後の膜厚が15ミクロンとなる様にマイヤーバーでアルミニウムシート上に塗布した。

この様にして作成した感光体の電子写真特性を

次に下記構造を有するジスアゾ顔料5gと、ブチラール樹脂（ブチラール化度63モル%）2gをエタノール95mlに溶かした液と共に分散した後、接着層上に塗工し乾燥後の膜厚が0.4ミクロンとなる電荷発生層を形成した。

次に、前記例示の長共役化合物（HM-40）を5gとポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネート（粘度平均分子量30000）5gをジクロロメタン150mlに溶かした液を電荷発生層上に塗布、乾燥し、膜厚が20ミクロンの電荷輸送層を形成することによって電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。

この結果を次に示す。

$$\begin{aligned} V_0 &: -700 \text{ ボルト} \\ V_1 &: -690 \text{ ボルト} \\ E_{1/2} &: 0.9 \text{ lux} \cdot \text{sec} \end{aligned}$$

初 期

$$V_D: -670 \text{ ボルト}$$

V_L : - 80 ボルト

50000 枚耐久後

V_D : - 660 ボルト

V_L : - 100 ボルト

この感光体を前述のキヤノン（株）製複写機 NP-3525（毎分 25 枚複写）を改造して、2 倍速度の周速にしたドラムに貼付け、光量などの変更なく、給出しテストを行なったところ、極めて良好な画質の絵を得た。更に 5000 枚コピーを続けたところ、見掛けの画質の劣化は殆ど認められなかった。

実施例 20

表面が清浄にされた 0.2 mm 厚のモリブデン板（基板）をグロー放電蒸着槽内の所定位置に固定した。次に槽内を排気し、約 5×10^{-4} torr の真空度にした。その後ヒーターの入力電圧を上昇させモリブデン基板温度を 150℃ に安定させた。その後水素ガスとシランガス（水素ガスに対し 15 容量 %）を槽内へ導入しガス流量と蒸着槽メインバルブを調整して 0.5 torr に安定させた。次に誘導コイルに 5 MHz の高周波電力を投入し槽内のコイル内部に

フェニルチアピリリウムパークロレート 3 g とポリ（4,4'-イソプロピリデンジフエニレンカーボネート）3 g をジクロロメタン 200 ml に十分に溶解した後、トルエン 100 ml を加え、共晶錯体を沈殿させた。この沈殿物を濾別した後、ジクロロメタンを加えて再溶解し、次いでこの溶液に n-ヘキサン 100 ml を加えて共晶錯体の沈殿物を得た。

この共晶錯体 5 g をポリビニルブチラール 2 g を含有するメタノール溶液 95 ml に加え、6 時間ボールミルで分散した。この分散液をカゼイン層を有するアルミ板の上に乾燥後の膜厚が 0.4 ミクロンとなる様にマイヤーバーで塗布して電荷発生層を形成した。

次いで、この電荷発生層の上に例示化合物 HM-4 を用いる以外は実施例 1 と全く同様にして電荷輸送層の被覆層を形成した。

こうして作成した感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法によって測定した。この結果を次に示す。

V_0 : - 695 ボルト

グロー放電を発生させ 30 W の入力電力とした。上記条件で基板上にアモルファスシリコン膜を生長させ膜厚が 2 μ となるまで同条件を保った後グロー放電を中止した。その後加熱ヒーター、高周波電源をオフ状態とし、基板温度が 100℃ になるのを待ってから水素ガス、シランガスの流出バルブを閉じ、一旦槽内を 10^{-4} torr 以下にした後大気圧にもどし基板を取り出した。次いでこのアモルファスシリコン層の上に電荷輸送化合物として例示化合物 HM-2 を用いる以外は実施例 1 と全く同様にして電荷輸送層を形成した。

こうして得られた感光体を帯電露光実験装置に設置し $\phi 6$ KV でコロナ帯電し直ちに光像を照射した。光像はタングステンランプ光源を用い透過型のテストチャートを通して照射された。その後直ちに ϕ 荷電性の現像剤（トナーとキャリアーを含む）を感光体表面にカスケードすることによって感光体表面に良好なトナー画像を得た。

実施例 21

4 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 2,6 - ジ

V_1 : - 675 ボルト

$E\frac{1}{2}$: 0.75 lux.sec

初 期

V_D : - 700 ボルト

V_L : - 60 ボルト

5000 枚耐久後

V_D : - 680 ボルト

V_L : - 95 ボルト

実施例 22

実施例 21 で用いた共晶錯体と同様のもの 5 g と前記例示の長共役化合物（HM-50）5 g をポリエステル（ポリエステルアドヒージブ 49000 : デュポン社製）のテトラヒドロフラン液 150 ml に加えて、十分に混合攪拌した。この液をアルミニウムシート上にマイヤーバーにより乾燥後の膜厚が 15 μ となる様に塗布した。

この感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_0 : - 685 ボルト

V_1 : - 675 ボルト

$E\frac{1}{2}$: 1-1 lux.sec

初 期

V_D : -700 ボルト

V_L : - 90 ボルト

50000 枚 耐久 後

V_D : -690 ボルト

V_L : -120 ボルト

特許出願人 キヤノン株式会社

代 理 人 丸 島 徹 一

